

Best Available Copy

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-175340

(43)Date of publication of application : 24.06.2003

(51)Int.Cl. B01J 47/12
 B01D 69/12
 B01D 71/28
 B01D 71/32
 B01D 71/80
 B01J 39/20
 H01B 1/06
 H01M 4/86
 H01M 8/02
 H01M 8/10

(21)Application number : 2002-256633

(71)Applicant : KOREA INST OF SCIENCE & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 02.09.2002

(72)Inventor : WON JONGOK
 KANG YOUN SU
 O IN FAN
 HA FUN YON
 CHO SAN UKU
 CHOUN JEE WON
 JON BUMU SOKU

(30)Priority

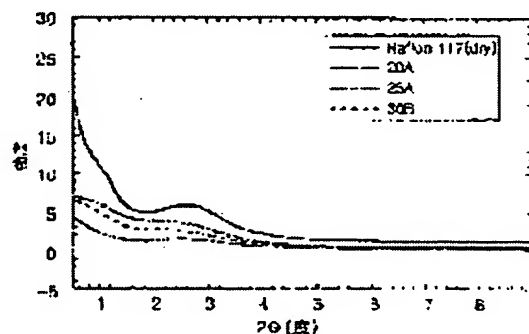
Priority number : 2001 200154158 Priority date : 04.09.2001 Priority country : KR

(54) COMPOSITE HYDROGEN ION EXCHANGE MEMBRANE HAVING SEPARATION CAPACITY, COMPOSITE SOLUTION, ITS PRODUCTION METHOD, AND FUEL CELL CONTAINING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite hydrogen ion exchange membrane having a separation capacity, a composite solution, its production method, and a fuel cell containing the same.

SOLUTION: The composite ion exchange membrane has a structure in which a barrier substance being clay or an organically modified clay is dispersed in an ionically conductive polymer film. Such a composite ion exchange membrane is not markedly deteriorated in hydrogen ion diffusion though it selectively interrupts methanol. Further, it is advantageous in cost. The membrane can therefore be usefully used in a direct methanol fuel cell in which the fuel is methanol.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-175340

(P2003-175340A)

(43) 公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|------------------------------------|------|---------------|-------------------------|
| B 0 1 J 47/12 | | B 0 1 J 47/12 | A 4 D 0 0 6 |
| B 0 1 D 69/12 | | B 0 1 D 69/12 | 5 G 3 0 1 |
| 71/28 | | 71/28 | 5 H 0 1 8 |
| 71/32 | | 71/32 | 5 H 0 2 6 |
| 71/80 | | 71/80 | |
| 審査請求 有 請求項の数16 O L (全 10 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2002-256633(P2002-256633)

(22) 出願日 平成14年9月2日 (2002.9.2)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 5 4 1 5 8

(32) 優先日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 399101854

コリア インスティテュート オブ サイ
エンス アンド テクノロジー

大韓民国, ソウル 136-130, スンブクー
ク, ハウォルコックドン 39-1

(72) 発明者 ウォン ソン オク

大韓民国 403-777 インチョン市 プビ
ヨング サンゴクドン ヒョンデ アパー
トメント 311-803

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男

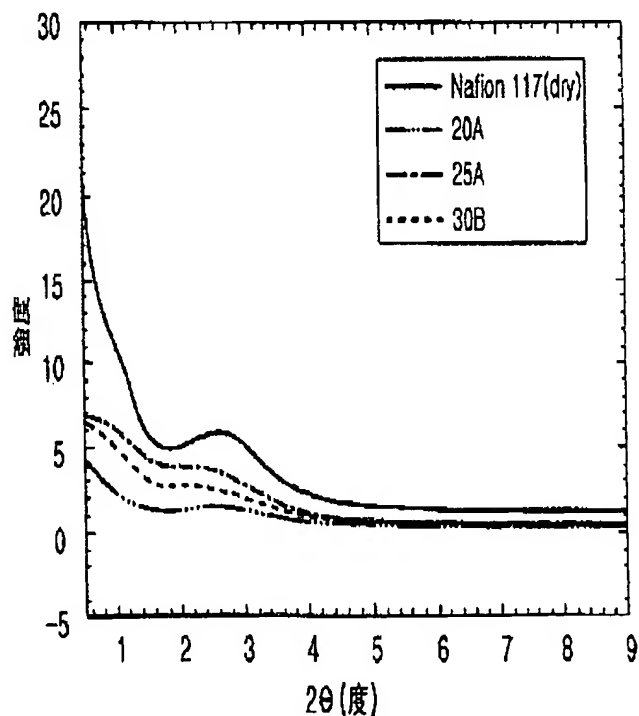
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分離能がある水素イオン交換複合膜、複合溶液、その製造方法及びこれを含む燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は分離能がある水素イオン交換複合膜、複合溶液、その製造方法及びこれを含む燃料電池を提供する。

【解決手段】 本発明によるイオン交換複合膜は、バリエーション物質のクレーまたは有機化された有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムに分散されている構造を持っている。このようなイオン交換複合膜は、メタノールを選択的に遮断しながらも水素イオン拡散には大きな低下を示さない。また費用面においても有利な長所を持っている。したがって、本発明のイオン交換複合膜は、メタノールを燃料とする直接メタノール燃料電池に有用に使用できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリヤー物質のクレーまたは有機化された有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムに分散されているイオン交換複合膜。

【請求項2】 上記クレーまたは有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムのイオンチャンネルに挿入されていることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項3】 上記クレーまたは有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムの表面にコーティングされていることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項4】 上記クレーが、葉ろう石-滑石 (pyrophyllite-talc)、モンモリロン石 (smectite) (montmorillonite)、蛭石 (vermiculite)、イライト (illite)、雲母 (mica)、脆雲母グループ (brittle mica group) を含む層状シリケートからなる群から選択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項5】 上記有機クレーが $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ 、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ 、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+)\text{Br}^-$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 及び $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ からなる群から選択される1種以上の有機化剤によって有機化されたことを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項6】 上記イオン伝導性高分子が分子構造内にスルホナート、カルボキシレート、ホスホナート、イミド、スルホンイミドまたはスルホンアミド基を一つ以上持っていることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項7】 上記イオン伝導性高分子フィルムがナフィオンまたは SSEBS (sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene) フィルムであることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項8】 上記イオン交換複合膜が常温で $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を持っていることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項9】 a) 既製造されたフィルム形態の膜を溶媒に浸漬して膨潤させて、

b) 上記膨潤された膜をバリヤー物質のクレーまたは有機クレーの分散液に浸漬してクレーまたは有機クレーが分散された膜を得て、

c) 得られた膜をイオン伝導性高分子溶液に浸けて自己形成膜を形成する段階を含む請求項1によるイオン交換複合膜の製造方法。

【請求項10】 上記b) 段階及びc) 段階を繰返し行なうことを特徴とする請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 a) イオン伝導性高分子溶液にクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を得て、

b) 得られた複合溶液を求める最終厚みに合うようにフィルム形態に製造した後、溶媒を揮発させてフィルム形態のイオン交換複合膜を製造する段階を含む請求項1によるイオン交換複合膜の製造方法。

【請求項12】 a) イオン伝導性溶液にクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を得て、

b) 得られた複合溶液を既製造されたフィルム形態のイオン交換膜上にスプレーコーティングしてイオン交換複合膜を製造する段階を含む請求項1に記載のイオン交換複合膜の製造方法。

【請求項13】 下記のa)、b) 及びc) を含む燃料電池:

a) 陰極を含む陰極部

b) 陽極を含む陽極部、及び

c) 上記陰極部及び陽極部の間に位置して絶縁膜及び電解質膜として作用する請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のイオン交換複合膜。

【請求項14】 上記燃料電池がメタノールを燃料に使用する直接メタノール燃料電池であることを特徴とする請求項13に記載の燃料電池。

【請求項15】 イオン伝導性高分子溶液にクレーまたは有機クレーが分散された複合溶液。

【請求項16】 上記複合溶液が燃料電池用電極触媒を追加に含むことを特徴とする請求項15に記載の触媒イオン製造用複合溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は分離能がある水素イオン交換高分子複合膜に関するものである。特に、燃料電池中メタノールのような液体燃料電池に使用できる水素イオン交換高分子複合膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般的に水素を燃料に使用する高分子電解質燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell: PEMFC) は、エネルギー密度が大きいという長所を持っているが、水素ガスの取扱に相当な注意を必要とし燃料ガスの水素ガスを生産するためにメタンやアルコール等を処理するた

めの燃料改質装置等の附帯設備を必要とする問題点がある。それに比べて液体を直接燃料に使用する液体型燃料電池は水素に比べてエネルギー密度は低い、燃料の取扱が相対的に容易で運転温度が低く、特に、燃料改質装置を必要としないため小型、汎用移動用電源に好適なシステムとして知られており、その代表的形態の直接メタノール燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)に関する研究が多く行われている。

【0003】DMFCは、水と混合されたメタノール等の液体を燃料に使用するため燃料の取扱が容易で運転温度が低いため超小型化が可能であり、廃棄時環境公害物質になる1次及び2次バッテリーに代替するための最適動力源として注目を集めている。

【0004】メタノール(またはアルコール)を燃料極(anode)の燃料に使用し、空気を空気極(cathode)の燃料に使用するDMFCは、両極に電気反応を誘導するための触媒を含有し、両極間の水素イオン伝導性高分子膜とで構成されている。メタノールと水は、電気化学的に反応して燃料極で二酸化炭素、水素イオン及び電子を生成する。燃料極で生成された水素イオンは、電解質として作用するイオン交換高分子膜を酸性にしなが空気極に移動するようになる。燃料極で電気化学反応によって燃料から生成された電子は、外部回路に移動し、空気極では電解質を通して移動してきた水素イオン、酸素及び外部回路から供給された電子が電気化学反応によって水を形成する。反応全体としては、メタノールと酸素が反応して水と二酸化炭素を生成することになる。

【0005】DMFCに使用する高分子分離膜は、何よりも水素イオン伝導性が優秀でなければならず、電子伝導性があってはならない。水素イオンの他の他分子(メタノール、水)の移動が少なくなくてはならず、ガス不浸透性、形状安定性、化学的安定性及び機械的強度が大きなくてはならない。DMFC用高分子膜に使用するのに好適な膜にするためには、イオン伝導度(Ion conductivity)が $1 \sim 5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、面抵抗は $0.2 \sim 2 \Omega \text{ cm}^2$ 、運転温度は $80 \sim 120^\circ \text{C}$ で可能でなければならず、メタノール透過率がゼロまたは非常に少なくなくてはならない。

【0006】一般的に今まで使用されているイオン交換高分子膜には、PEMFC用イオン交換膜に使用されている、米国デュポン社のナフィオン(Nafion)の他に、ダウケミカルのXUS、ゴア&アソシエイツのゴアセレクト、カナダのパラードアドバンストマテリアル社のBAM3G、日本の旭化成社のアシプレックス、旭硝子社のフレミオン、クロリンエンジニアズ社のプロダクトC、徳山曹達社のネオスペーターF、ドイツのヘキスト等のフッ素系陽イオン膜と最近アルドリッチ社から市販されているダイス-アナリティク社のスルホン化

ポリスチレン-ブロック-ポリ(エチレン-ランダム-ブチレン)-ブロック-ポリスチレン(sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene)(以下、「SSEBS」)がある。その中でも主に大量生産されていて、特にイオン伝導度が優秀なナフィオン膜が現在までDMFC分離膜に最も広く使用されている物質である。

【0007】しかし、既存の水素を燃料に使用する高分子電解質燃料電池に比べて現在まで研究されたDMFCにおける主な問題点としては、燃料のメタノールが燃料極から空気極に高分子膜をそのまま通過してしまうメタノールの「クロスオーバー(crossover)」の問題点と商業的に利用するに値する経済的な高分子膜が全世界的に開発されていない点があげられる。燃料のメタノールは、高分子膜を透過して空気極と相互反応を起こすと、空気極の電位が減少して電池電圧の損失を発生するようになる。それだけではなく、このようなメタノールクロスオーバーは、燃料自体の莫大な損失をもたらしエネルギー効率を低めるようになる。したがってこのような問題点を解決するDMFC用水素イオン交換膜に対する研究が全世界的に活発に行われている趨勢である。

【0008】メタノールクロスオーバーを解決するための方法としては、金属酸化物を添加するか、複雑な過程を経てお互いに異なったイオン交換能を持った高分子物質を利用して多層膜を製造するか、層間に電極基板(electrode substrate)を添加する研究等が試みられているが、価格面や、効率面において大きな進展が見られなかった(US patent 6,059,943; US patent 5,919,583, US patent 6,060,190)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】DMFC用高分子電解質膜の研究に優先的に考慮されなければならないことは、水素イオン伝導度を維持しながらメタノールを効果的に遮断する方法を探すことである。この問題点を解決するために本発明は従来のメタノール選択性が無いイオン交換膜の問題点を解決した。すなわち、水と水素イオンは膜を通過させるが、メタノールを選択的に分離する選択分離膜を提供することを目的とする。つまり、高分子電解質膜表面や内部にメタノール移動を遮断するバリアー物質を含み、メタノールの拡散経路を妨げて、効果的に塞ぐイオン交換高分子膜を開発することである。

【0010】本発明の他の目的は、既存のフィルム形態のイオン交換膜表面にコーティング可能で、膜の厚みを容易に調節できるバリアー物質を含んだイオン交換複合溶液を提供することである。

【0011】本発明のまた他の目的は、PtやPt-Ruのような触媒と上記のバリアーを含んでいる複合溶液

をイオン交換膜への塗布時に使用する触媒インク製造用溶液を提供することである。

【0012】本発明のまた他の目的は、上記イオン交換複合膜の製造方法を提供することである。

【0013】本発明のまた他の目的は、上記イオン交換複合膜や複合溶液を含む燃料電池を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明による水素イオン交換複合膜は、バリアー物質のクレーまたは有機化された有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムに分散されている構造を持っている。このような水素イオン交換複合膜は、燃料のメタノールのようなアルコールを選択的に塞ぐ分離膜として優れた性能を発揮できる。つまり、本発明の水素イオン交換複合膜は、電解質膜としての性能を大きく低下させることなくメタノールのクロスオーバー（または透過）を顕著に低めてDMFC用電解質膜として有用に使用できる。

【0015】 本明細書で「クレー（または有機クレー）が高分子フィルムに分散されている」と言うのは、クレー（または有機クレー）が高分子フィルムの表面に分散されている場合を含むと同時に高分子フィルムの一部として高分子フィルムを形成する高分子マトリックス内に分散されている場合を含む。前者の場合には、高分子フィルムをクレー（または有機クレー）が分散されている溶液に浸けるかまたは高分子フィルムにクレーの分散液をスプレー等によってコーティングすることによって得られる。後者の場合は、膨潤された高分子フィルムをクレー（または有機クレー）が分散されている溶液に浸けるかまたは高分子フィルムを形成する高分子溶液にクレー（または有機クレー）を分散させた後にフィルムを製造することによって形成できる。メタノールクロスオーバーを効率的に阻害する為には、フィルム形態の高分子マトリックス内部にクレーが含まれることが好ましく、イオン交換膜のイオンチャンネルにクレーが含まれることがより好ましい。

【0016】 本発明でバリアー物質として使用するクレーミネラルは、シリケート層状構造の粘土鉱物で、一

般的にシリカテトラヒドラル（hydral）シートとアルミナオクタヒドラルシートの組み合わせで成り立っていて、採取場所及び内部の陰電荷量の程度によって、葉ろう石-滑石（pyrophyllite-talc）、モンモリロン石（smectite）（montmorillonite）、蛭石（vermiculite）、イライト（illite）、雲母（mica）、脆雲母グループ（brittle mica group）等に分類される。

【0017】クレーは、一般的に内部電荷の平衡を全体的に合わせるためにシリケート層間に交換可能な陽イオンと水分子を含んでいる。一般的に天然クレー（natural clay）の長さは、30～1000nmであり層状間隔が数nmの板形である。これの間隔を広げたりクレーの親油性を増大させたりする為にイオン性の官能基と親油性の官能基でできた有機化剤を利用した有機化された有機クレーが有/無機複合剤を製造する時に使用されるが、本発明はこれらの有機化された有機クレーを含む。層間が有機化された有機クレーは、有機物の層間浸透を容易にすると知られている。

【0018】また、クレー内部には一定電荷が存在し層間間隔は、非常に狭いが、水を選択的に伝達促進させる特性があるものと知られている。したがって、クレーまたは有機クレーは、メタノールの移動は阻害するが、クレーミネラル内部の電荷によって水素イオンの伝達には大きく影響を与えない。つまり、層状構造のバリアーが良く分散されている本発明のイオン交換複合膜は、メタノールの透過は低下させるが、イオン伝達媒体の水の移動は、妨害しない効果が得られる。

【0019】クレーミネラルを含んでいる複合イオン交換膜を通過するメタノールの移動経路モデルを図1に示した。

【0020】表1は、結晶性クレーミネラルの分類を示したもので、これはクレーの例示的なものであり、本発明がこれに限定されるものではなく多様なクレーが本発明に適用可能である。

【0021】

【表1】

| タイプ | 式単位電荷 | 族 | 種 | 化学的変種 |
|-------|-----------|---------|-------------------------------------|--|
| 1:1 | ~0 | カオリナイト | カオリナイト | |
| | | 蛇紋石 | ハロイサイト アンチゴライト 温石綿 | メタハロイサイト (無水) アメサイト(Fe ²⁺) クロンステダイト |
| | | 葉ろう石-滑石 | 葉ろう石 滑石 | ミネソタイト |
| 2:1 | ~0.25-0.6 | モンモリロン石 | モンモリロン石 サボナイト | バイデライト ノントロナイト ヴォルコンスキー石 ソーコナイト |
| | | | | ヘクトライト |
| | ~0.6-0.9 | 蛭石 | 蛭石 | |
| | ~0.9 | イライト | イライト | |
| | ~1.0 | 雲母 | 白雲母 金雲母 | ソーダ雲母 黒雲母 リシア雲母 チンワルド雲母 |
| 2:1:1 | 様々 | 緑泥石 | 真珠雲母 クリントナイト | |
| | | | ドンバサイト スドーアイト 苦土緑泥石 クリノクロル | |

【0022】表2は、シリケート層間距離を増加させるために加える有機化剤の例を示したものである。表2の化合物は、有機化剤の例をあげたものであって、本発明

がこれに限定されるものではない。

【0023】

【表2】

| 化学式 | 名称 |
|---|-------------------------------------|
| CH ₃ NH ₃ ⁺ Cl ⁻ | 塩酸メチルアミン |
| CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂ | プロピルアミン |
| CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂ | ブチルアミン |
| CH ₃ (CH ₂) ₇ NH ₂ | オクチルアミン |
| CH ₃ (CH ₂) ₈ NH ₂ | デシルアミン |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂ | ドデシルアミン |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₅ NH ₂ | ヘキサデシルアミン |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH ₂ | オクタデシル(又はステアシル)アミン |
| HOOC(CH ₂) ₆ NH ₂ | 6-アミノヘキサン酸 |
| HOOC(CH ₂) ₁₁ NH ₂ | 12-アミノドデカン酸 |
| (CH ₃) ₄ N ⁺ Cl ⁻ | 塩化テトラメチルアンモニウム |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₇ NH(CH ₃) | N-メチルオクタデシルアミン |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₇ N ⁺ (CH ₃)Br ⁻ | 臭化オクタデシルトリメチルアンモニウム |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N ⁺ (CH ₃)Br ⁻ | 臭化ドデシルトリメチルアンモニウム |
| (CH ₃ (CH ₂) ₁₇) ₂ N ⁺ (CH ₃)Br ⁻ | 臭化ジオクタデシルジメチルアンモニウム |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₇ N ⁺ (C ₆ H ₅)CH ₂ (CH ₃) ₂ Br ⁻ | 臭化ジメチルベンジル オクタデシルアンモニウム |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₇ N ⁺ (HOCH ₂ CH ₂)CH ₃ Cl ⁻ | 塩化ビス(2-ヒドロキシエチル)メチル オクタデシルアンモニウム |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ (C ₅ H ₅ N ⁺)Br ⁻ | 1-ヘキサデシルピリジニウムブロマイド |
| H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂ | 1, 6-ヘキサメチレンジアミン |
| H ₂ N(CH ₂) ₁₂ NH ₂ | 1, 12-ドデカンジアミン |

【0024】上述した本発明のクレーミネラルを含むイオン交換複合膜は、多様な方法によって製造できる。その例としては、次の方法があげられる。

【0025】1) 既製造されたフィルム形態のイオン

交換膜にバリアー物質のクレーまたは有機クレーを挿入して製造する方法。

2) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にバリアー物質のクレーまたは有機クレーを添加

して複合溶液を製造した後、これからイオン交換複合膜を製造する方法。及び、

3) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にバリアー物質のクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を製造した後、得られた複合溶液を既製造されたフィルム形態のイオン交換膜上にスプレーコーティングして分離能を持つ薄いイオン交換複合膜を製造する方法。

【0026】以下、これをより詳細に説明する。

1) 既製造されたフィルム形態のイオン交換膜にバリアーを挿入させて製造する方法(図2)。既製造されたフィルム形態の膜を溶かさずに良く膨潤させられる溶媒を選定してフィルム形態のイオン交換膜を溶媒に浸漬して膜を膨潤させる(溶液A)。膜を膨潤させるのに選定された溶媒や、選定された溶媒と相互作用があるものや、または選定された溶媒を一定量含んで選択したバリアー物質を良く分散させられる溶媒を1種以上含んだ混合溶媒にバリアー物質を良く分散させる(溶液B)。膨潤されたイオン伝導性膜をバリアー物質が分散されている溶液(溶液B)に浸漬して一定時間放置する。一定時間経過後、溶液Bに浸漬されていた膜を取り出し、浸漬に使用した溶媒で洗った後、0.5~20wt%、好ましくは1.5~2wt%のイオン伝導性溶液(溶液C)に浸して自己形成膜(self assembly membrane)を形成させる。一定時間経過後、上の膜を溶液Bに再び浸漬させた。上の方法を反復する。自己形成膜が形成された膜を空气中に一定時間放置して自己形成薄膜が乾いた後、3次蒸留水に浸しておく。

【0027】本発明で使用したイオン交換フィルム形態の膜は、スルホナート(sulfonate)、カルボキシレート(carboxylate)、ホスホナート(phosphonate)、イミド(imide)、スルホンイミド(sulfonimide)そしてスルホンアミド(sulfonamide)のようなイオン伝導性機能基を持っている任意のイオン伝導性高分子単独または2種以上の混合物が使用され、好ましくは、既存のナフィオンのようなフッ素系膜またはSSEBS等のような安定性とイオン伝導性が高い高分子膜が適切である。

【0028】膨潤剤に使用する溶媒は、イオン伝導性高分子膜を溶かさずにこれを膨潤させる溶媒群から1種以上選択する。

【0029】バリアーに使用するクレーは、有機化されたクレーだけではなく有機化されていないクレーを含む群から選ばれた任意の1種以上で構成されるものであり、選択した高分子フィルムを良く膨潤させられる溶媒または混合溶媒に分散されるものを選択する。

【0030】自己形成薄膜製造時に使用される溶液Cは、イオン伝導性特性を持つもので、使用されたイオン伝導性フィルムと同じ組成または、相互作用があるイオ

ン伝導性高分子群から選定する。この方法で得られる複合膜は、少量であるが、層状シリケートによって強度が増加される。

【0031】2) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にバリアーを加えて複合溶液を製造した後、これからイオン交換複合膜を製造する方法。イオン伝導性高分子溶液を製造して(溶液D)、バリアー物質のクレーがよく分散されている溶液を製造した後(溶液E)、溶液Dに溶液Eを混ぜてよく混合し複合溶液を製造する。本発明で使用したイオン伝導性高分子溶液は、任意のイオン伝導性高分子1種以上から構成され、この目的に合わせるためには、既存のナフィオンのようなフッ素系高分子や、SSEBS等のようなイオン伝導性特性を持つようにスルホン化または燐酸化されたもののように陽イオン交換能を持つイオン等に置換された高分子溶液が適切である。バリアーに使用されるクレーは、有機化されたクレーだけではなく有機化されていないクレーを含む群から選ばれた任意の1種以上で構成されるもので、選択した高分子溶液と相互作用があり、高分子溶液を良く膨潤させられる溶媒に分散するものを選択する。各々使用した溶媒は、選択したクレーを分散させながら合わせてイオン伝導性高分子溶液と相互作用があるものか、それらの混合溶媒から選択する。得られた複合溶液を、求める最終厚みに合うようにフィルム形態に製造した後、溶媒を揮発してフィルム形態のイオン交換複合膜を製造する。

【0032】3) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にバリアー物質のクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を製造した後、得られた複合溶液を既製造されたフィルム形態のイオン交換膜上にスプレーコーティングして分離能を持った薄いイオン交換複合膜を製造する方法。

【0033】ここで、既製造されたイオン交換膜の例は、既存の商業化された膜の他にも前述したような膜を使用できる。

【0034】本発明はまた、上記イオン交換複合膜を含む燃料電池に関するものである。上記イオン交換複合膜は陰極を含む陰極部、陽極を含む陽極部の間に位置して電解質膜としての役割と分離膜としての役割を果たす。このような燃料電池に使用できる陰極部及び陽極部は、特別に制限されず、燃料電池分野で広く使用されていたものが応用できる。好ましくは、メタノールを有機燃料に使用する直接メタノール燃料電池に上記イオン交換複合膜が使用できる。

【0035】

【発明の実施の形態】次の実施例は、本発明をより詳細に説明する為のものであって、本発明がこれによって限定されるものではない。

【0036】

【実施例】< 実施例1 >高い純度のナトリウムモン

モリロナイト (sodium montmorillonite) (Kunipia F, Kunimine Kogyo, Japan; $\text{Na}_{0.66}(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Al}_{3.34}\text{Mg}_{0.66})_{20}$) を3次蒸留水によく分散させて 1 wt % 溶液を製造する。

【0037】ナフィオン117 (DuPont) フィルムを3次蒸留水に浸けて膨潤させる。膨潤されたナフィオン117フィルムをナトリウムモンモリロナイトに一日浸ける。上のフィルムを取り出し3次蒸留水でよく洗った後、1 wt % のナフィオン溶液 (アルドリッチ) に1時間浸けて自己形成薄膜を作る。上記の膜を再び 1 wt % のナトリウムモンモリロナイト溶液に一日浸けた後、上記の方法で自己形成薄膜を製造する。空気中で2時間乾かした後、3次蒸留水に浸漬させた後、イオン伝導度及びメタノール透過度を測定する。メタノール透過度は、10 wt % のメタノール/3次蒸留水溶液を利用して膜を通過したメタノールの量をGCを利用して測定し、その結果を表3に示した。下記表3から分かるようにイオン伝導度の大きな減少無しにメタノール透過度は減少した。

【0038】

【表3】

| | イオン伝導度 (S/cm) | MeOH 透過度 (10 wt%, cm ² /s) |
|---------------------|----------------------|--|
| 比較例 (Nafion 117) | 3.2×10^{-2} | 1.95×10^{-6} |
| 実施例 1 | 3.1×10^{-2} | 1.0×10^{-7} |

【0039】< 実施例 2~5 > 実施例1と同じ方法で色々な有機化されたクレー (Southern クレー、米国) を使用して膜を製造した。この時に使用した溶媒は、水とジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide) (DMSO) 及びトルエンの混合溶媒 (10:90) を使用した。10 wt % メタノールの透過度を測定してその結果を表4に示した。イオン伝導度の大きな減少無しにメタノール透過度は減少したか、または透過しなかった。各試料のWAXS図を図3に示した。一般的にCloisite 6A、15A、20A、25A、30Bの層状間隔は、各々35.6、33.2、24.7、18.6、19.0 ÅでありWAXSで示す2θ値は、大略2°~5°である。ナフィオンに入っているクレーミネラル等の2θ値は、その角度で表れないものであることを考慮してみると、このような結果は、ナフィオンの特性ピークの低い角度 (angle) に移動したのか、そうでなければ完全に規則的な層間構造をなくしたものと考えられる。つまり、ナフィオンに含浸されたクレー等は、その層間間隔がナフィオンの鎖等によって、層間距離が上げられたのか (intercalation)、シリケート層等が剥離し (exfoliation) ナノ複合体 (nano-c

omposite) が形成されたものであると考えられる。

【0040】

【表4】

| | クレー | イオン伝導度 (S/cm) | MeOH 透過度 (10 wt%, cm ² /S) |
|-------|--------------|----------------------|--|
| 実施例 2 | Cloisite 6A | 3.2×10^{-2} | 6.6×10^{-7} |
| 実施例 3 | Cloisite 20A | 3.1×10^{-2} | 1.0×10^{-7} |
| 実施例 4 | Cloisite 25A | 3.2×10^{-2} | 透過無し |
| 実施例 5 | Cloisite 30B | 8.2×10^{-2} | 透過無し |

【0041】< 実施例 6~10 > 実施例1と同じ方法でナフィオン115を利用して色々なバリアー物質を加えて膜を製造し、その結果を表5に示した。

【0042】

【表5】

| | クレー | イオン伝導度 (S/cm) | MeOH 透過度 (10 wt%, cm ² /S) |
|-----------------------|--------------|----------------------|--|
| 比較例 2 (Nafion 115) | - | 3.0×10^{-2} | 1.50×10^{-6} |
| 実施例 6 | Cloisite 6A | 3.0×10^{-3} | 透過無し |
| 実施例 7 | Cloisite 20A | 5.2×10^{-3} | 2.5×10^{-7} |
| 実施例 8 | Cloisite 25A | 8.6×10^{-3} | 透過無し |
| 実施例 9 | Cloisite 30B | 4.6×10^{-2} | 1.0×10^{-7} |
| 実施例 10 | Kunipia F | 2.6×10^{-2} | 2.7×10^{-7} |

【0043】< 実施例 11 > SSEBS膜を製造後、1 wt % のクレー (DMSO:トルエン9:1) 溶液に含浸させた後、1 wt % のSSEBS溶液で自己形成薄膜を形成させた後、膜の特性を測定した (表6)。

【0044】

【表6】

| | クレー | イオン伝導度 (S/cm) | MeOH透過度 (10 wt%, cm ² /S) |
|--------|-------------|----------------------|---|
| 比較例 3 | - | 1.6×10^{-2} | 2.6×10^{-6} |
| 実施例 11 | Cloisite 6A | 1.6×10^{-2} | 1.0×10^{-7} |

【0045】< 実施例 12~17 > 実施例4と同じ方法でCloisite 25Aの量を変化させながら膜を製造してその特性を調査した (表7)。

【0046】

【表7】

| | 溶液Bの濃度 | イオン伝導度 (S/cm) | MeOH 透過度 (10 wt%, cm ² /S) |
|--------|--------|----------------------|--|
| 実施例 12 | 0.01 | 3.2×10^{-2} | 1.0×10^{-7} |
| 実施例 13 | 0.1 | 3.1×10^{-2} | 5.7×10^{-6} |
| 実施例 14 | 1 | 3.2×10^{-2} | 透過無し |
| 実施例 15 | 3 | 3.0×10^{-2} | 透過無し |
| 実施例 16 | 5 | 1.5×10^{-2} | 透過無し |
| 実施例 17 | 10 | 9.5×10^{-3} | 透過無し |

【0047】< 実施例 18 > 5 wt % ナフィオン溶液 (アルドリッチ) にCloisite 25Aを1 wt % 混ぜて複合溶液を製造し、これを利用してフィルム形態

の膜を製造した後、溶媒を揮発させてイオン伝導性膜製造後、その特性を調査した。膜の厚みは $100\mu\text{m}$ で、 $10\text{wt}\%$ のメタノールは透過しなかった。

【0048】＜実施例19＞ $5\text{wt}\%$ ナフィオン溶液(アルドリッチ)にCloisite 25Aを $3\text{wt}\%$ 混ぜて膜を製造し、フィルム形態の膜を製造後、溶媒を揮発させてイオン伝導性膜を製造した後、その特性を調査した。膜の厚みは $125\mu\text{m}$ で、 $10\text{wt}\%$ のメタノールは透過しなかった。

【0049】＜実施例20＞実施例18と同じ方法で $5\text{wt}\%$ SSEBS溶液(アルドリッチ)を利用して複合溶液を製造後、フィルム形態の膜を製造してその特性を調査した。イオン伝導度は、SSEBSとほとんど差がなくメタノール透過度は10倍減少した。

【0050】＜実施例21＞実施例19と同じ方法で $5\text{wt}\%$ SSEBS溶液(アルドリッチ)を利用して複合溶液を製造後、フィルム形態の膜を製造してその特性を調査した。イオン伝導度は、SSEBSに比べて10%減少し、メタノール透過度は15倍減少した。

【0051】＜実施例22＞実施例18の溶液をナフィオン115上にスプレー塗布後、乾かした後、膜の特性を調査した。イオン伝導度は変化なく、 $10\text{wt}\%$ メタノールの透過度は21倍減少した。

【0052】＜実施例23＞実施例20の溶液を製造されたSSEBS膜上にスプレー塗布後、乾かした

後、膜の特性を調査した。イオン伝導度は変化なく、 $10\text{wt}\%$ メタノールはほとんど透過しなかった。

【0053】

【発明の効果】本発明によるイオン交換複合膜は、メタノールを選択的に遮断しながらも水素イオンの拡散低下は防止でき、また費用面においても有利な長所を持っている。また、本発明から得られたバリアー物質を含んでいるイオン交換高分子複合溶液は、厚み調節可能なイオン交換膜の製造だけではなく、既存の膜の表面コーティング剤及び触媒金属を塗布して製造する燃料電池の単位セル製造時の触媒インク溶液素材に使用するのに好適な効果を持っている。複合溶液がイオン交換膜の薄膜化は携帯用DMFCの大きさ及び重量を減少させる基本的な可能性を提示する。

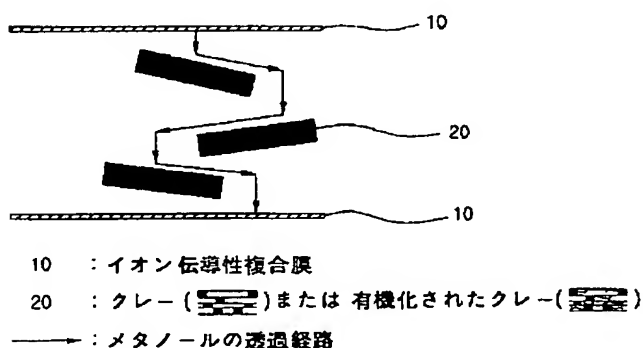
【図面の簡単な説明】

【図1】 バリヤーを含んでいるイオン伝導性複合膜のメタノール透過モデルである。

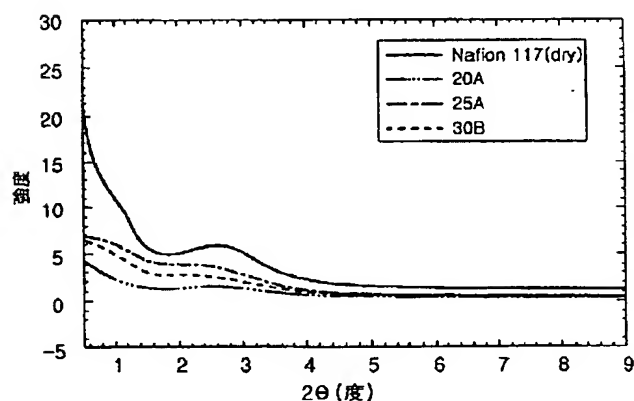
【図2】 本発明の一つの実施例である水素イオン交換複合膜製造時、スルホン基で成り立ったイオンチャネルを持っているナフィオンをモデルにクレミネラルが含まれる複合膜製造方法及び構造を示した説明図である。

【図3】 比較例(Nafion 117)と実施例3～5のWAXS図である。

【図1】

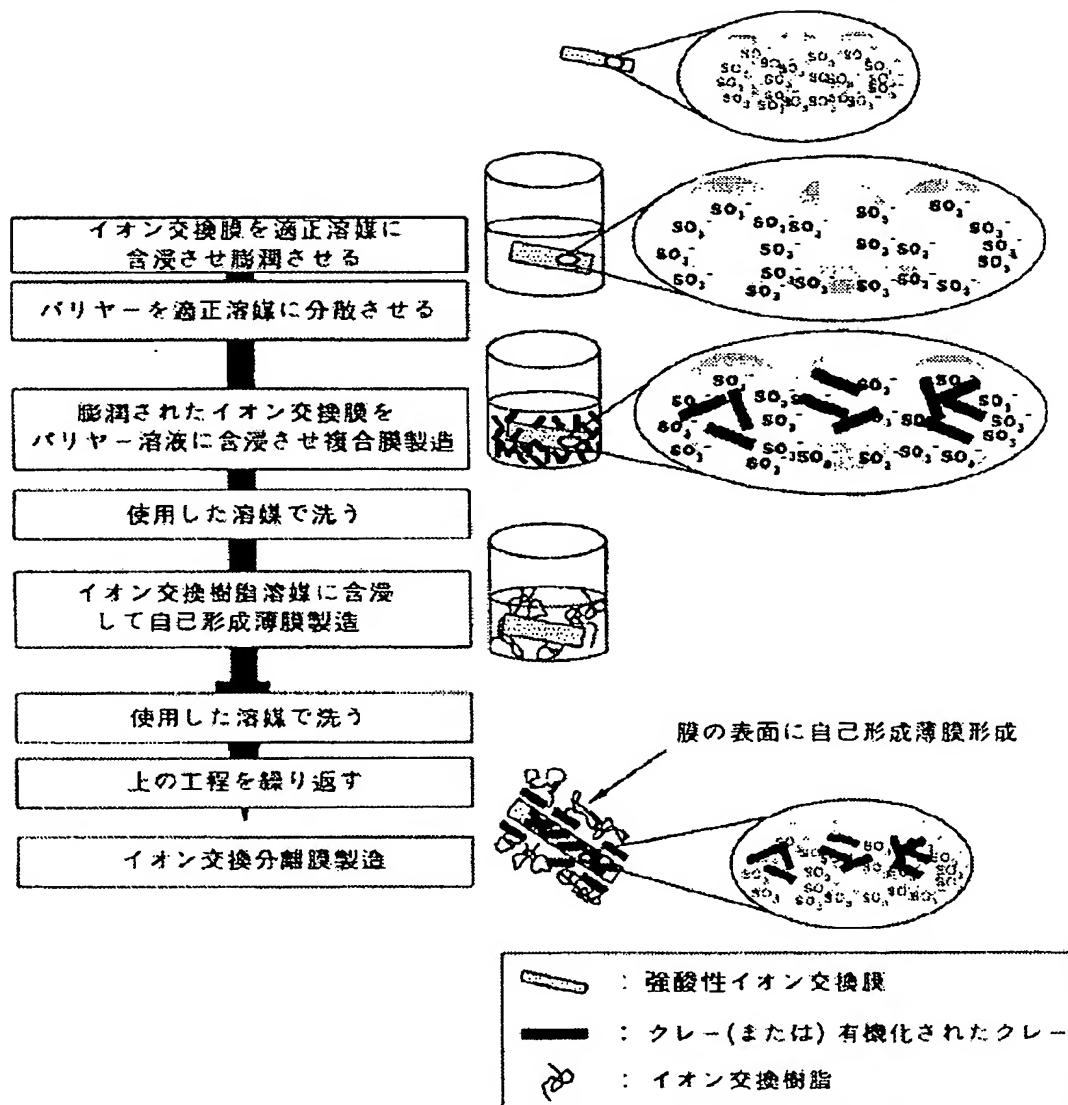


【図3】



【図2】

イオンチャンネル想像図



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
 テーマコート* (参考)
 B 01 J 39/20

識別記号

F I

H 01 B 1/06
 H 01 M 4/86
 8/02
 8/10

B 01 J 39/20
 H 01 B 1/06
 H 01 M 4/86
 8/02
 8/10

A
 E
 A
 B
 P

(72)発明者 カン ヨン ス
 大韓民国 139-795 ソウル市 ノウォン
 グ ジュンゲボンドン ライフ アパート
 メント 109-207

(72)発明者 オ イン ファン
 大韓民国 139-798 ソウル市 ノウォン
 グ ジュンゲボンドン シンアン アパー
 トメント 101-803

(72)発明者 ハ フン ヨン
 大韓民国 139-893 ソウル市 ノウォン
 グ サンゲ1ードン ヒョンデ アパート
 メント 202-1408

(72)発明者 チョ サン ウク
 大韓民国 130-772 ソウル市 ドンデム
 ング ゼギルドン ハンシン アパートメ
 ント 105-2002

(72)発明者 ソン ジ ウォン
 大韓民国 132-773 ソウル市 ドボン
 グ サンムン2ードン サムイクセラミック
 アパートメント 114-905

(72)発明者 ジョン ブム ソク
 大韓民国 136-130 ソウル市 ソンブッ
 グ ハウォルゴクドン カイスト アパー
 トメント A-202

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MA06 MA13 MB06
 MC22X MC24X MC28X MC58
 MC74 MC82 MC90 NA17 NA45
 NA54 NA61 PB27 PC80
 5G301 CA30 CD01 DE10
 5H018 AA07 AS07 BB12 DD08 EE03
 EE18
 5H026 AA08 BB03 CX05 EE11 EE17
 EE19 HH06

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**